УДК 669.28.54

ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ В СМЕСИ С ФТОРОВОДОРОДОМ

Т.И. Гузеева, В.А. Красильников, А.С. Левшанов, Ф.А. Ворошилов, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет
E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Приведены результаты термодинамического расчета системы: парамолибдат аммония - водород - фтороводород. Установлено, что при восстановлении парамолибдата аммония при повышенных температурах необходим большой избыток водорода и что в данной системе возможно образование диоксидифторида молибдена.

Введение

Традиционно получение порошка молибдена осуществляют восстановлением парамолибдата аммония (ПМА) сухим чистым водородом в несколько стадий при определенных технологических режимах. К чистоте исходных веществ и водорода предъявляются высокие требования, поскольку от этого зависят чистота и дисперсность порошков тугоплавких металлов, используемых в дальнейшем в порошковой металлургии [1].

При получении порошков Mo, W и Re, предназначенных для синтеза гексафторидов, чистота и дисперсность порошков не играет такой определяющей роли, поэтому для восстановления аммонийных солей Mo, W и Re можно использовать водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора.

Последующее фторирование Mo, W и Re элементным фтором, наряду с получением соответствующих гексафторидов, носит характер аффинажной операции: труднолетучие фториды металлов щелочной и щелочноземельной группы, Al, Fe, Ni и других элементов концентрируются в огарке, а легколетучие фториды кремния, фосфора, серы, азота остаются в газовой фазе после конденсации гексафторидов Mo, W и Re.

Ранее сообщалось о механизме восстановления ПМА водородом из электролизера для производства фтора [2]. Водород, образующийся в катодном пространстве этого электролизера, содержит, % об.: H_2 – 91...93; HF – 5...8; инертные примеси – остальное.

Наличие в водороде HF (5...8 % об.) в процессе восстановления ПМА может привести к целому ряду побочных реакций. Для определения оптимальных условий восстановления аммонийных солей и оксидов Mo и продуктов, образование которых возможно в системе ПМА – H_2 – HF, был проведен термодинамический анализ данной системы.

Термодинамика восстановления ПМА водородом с примесью фтороводорода

В рассматриваемой системе парамолибдат аммония – водород – фтороводород возможно протекание следующих реакций:

$$3(NH_4)_2O\cdot 7MoO_3\cdot 4H2O \xrightarrow{\text{разложение } 280...300\ ^\circ C} \rightarrow 6NH_3 + 7MoO_3 + 7H_2O; \quad (1)$$

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O; \quad (2)$$

$$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O; \quad (3)$$

$$MoO_3 + 2NH_3 \rightarrow Mo + 3H_2O + N_2; \quad (4)$$

$$MoO_3 + 2HF \rightarrow MoO_2F_2 + H_2O; \quad (5)$$

$$MoO_3 + 4HF \rightarrow MoOF_4 + 2H_2O; \quad (6)$$

$$MoO_2 + 4HF \rightarrow MoF_4 + 2H_2O; \quad (7)$$

$$MoO_2F_2 + 3H_2 \rightarrow Mo + 2HF + 2H_2O; \quad (8)$$

$$MoOF_4 + 3H_2 \rightarrow Mo + 4HF + H_2O; \quad (9)$$

$$MoF_4 + 2H_2 \rightarrow Mo + 4HF; \quad (10)$$

$$NH_3 + HF \rightarrow NH_4F. \quad (11)$$

Термодинамические параметры ПМА в стандартном состоянии в справочной литературе нами не найдены, а, поскольку, основными продуктами тер-

мического разложения являются MoO_3 и NH_3, то термодинамический расчет проводили для реакций, протекающих в системе $MoO_3 - NH_3 - H_2 - HF$.

Энергии Гиббса и константы равновесия для реакций (2–10) рассчитывали по методу высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии [3].

Термодинамические характеристики исходных веществ и продуктов реакции, необходимые для расчета, представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. *Термодинамические параметры исходных веществ и продуктов реакции восстановления парамолибдата аммония в стандартном состоянии*

Вещество	Энтальпия, кДж/моль	Энтропия, Дж/моль·К	Энергия Гиббса, кДж/моль	Удельная теплоемкость, C_p, Дж/моль·К	Литература
$(NH_4)_2MoO_4$(к)	-1280	–	–	–	[4]
MoO_3 (к)	-745,5	77,6	-668,02	75,3	[4]
MoO_2 (к)	-588,94	46,28	-533,04	–	[4]
H_2 (г)	0	130,5	0	28,83	[4]
Mo (к)	0	28,6	0	24,1	[4]
H_2O (ж)	-285,8	70,06	–	75,3	[4]
NH_4F (к)	-463,96	71,96	-348,78	65,5	[4]
HF (г)	-270,6	173,51	-25,30	29,2	[5]
$MoOF_4$ (к)	-1380,7	330,5	-1194,3	97,1	[5]
MoO_2F_2 (к)	-1112,4	315,05	-1019,0	79,8	[5]
MoF_4 (к)	-947,7	328,83	-917,3	87,4	[5]
NH_3 (г)	-46,2	192,6	-16,5	35,11	[3]
N_2 (г)	0	191,5	0	29,1	[3]

Для реакции (11) из-за отсутствия в справочной литературе значений высокотемпературных составляющих и функциональных зависимостей теплоемкости от температуры расчет проводили по первому приближению Улиха [3].

Таблица 2. *Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции восстановления парамолибдата аммония водородом с примесью фтороводорода*

Вещество	$(H^o_T - H^o_{298})$, кДж/моль (при температуре, К)					Литер., примеч.
	400	600	800	1000	1200	
Mo	2,48	7,56	12,89	18,450	24,250	[3]
MoO_3	8,025	25,623	44,809	65,500	138,300	[3]
MoO_2	6,061	19,600	34,523	50,453	67,130	[3]
H_2	2,976	8,824	14,709	20,683	26,794	[3]
H_2O	3,448	10,496	18,003	26,012	34,539	[3]
HF	2,967	8,798	14,670	20,620	26,730	[5]
MoF_4	10,500	33,600	58,360	83,808	109,650	[5]
MoO_2F_2	8,569	27,200	47,112	67,655	88,073	[5]
MoF_4	9,586	29,288	49,840	70,805	91,981	[5]
	$(S^o_T - S^o_{298})$, кДж/моль·К					
Mo	7,144	17,540	25,070	31,260	36,550	В состоян. идеальн. газа
MoO_3	23,120	58,650	86,190	109,270	176,520	[3]
MoO_2	17,390	44,680	66,040	83,770	112,360	[3]
H_2	8,577	20,436	28,896	35,559	41,127	[3]
H_2O	9,958	24,210	34,990	43,920	51,680	[3]
HF	8,543	20,390	28,840	35,490	41,060	[5]
$MoOF_4$	30,210	76,760	112,120	140,390	163,860	[5]
MoO_2F_2	24,690	63,340	90,920	113,850	132,670	[5]
MoF_4	26,780	66,600	96,160	119,549	138,850	[5]

По результатам термодинамического расчета, представленного в табл. 3 можно сделать следующие выводы: восстановление MoO_3 протекает через стадию образования MoO_2 (реакция 2), причем эта первая стадия характеризуется большими отрицательными значениями энтальпии ($-\Delta H^0_T$) и высокими значениями констант равновесия. Реакция восстановления MoO_2 до Mo эндотермична, протекает в неравновесных условиях и требует для смещения равновесия в сторону образования Mo большого избытка водорода. Температура очень мало влияет на термодинамическое равновесие этой реакции: энергия Гиббса и константа равновесия реакции практически неизменны в диапазоне температур 400...1200 K.

Таблица 3. *Результаты термодинамического расчета основных реакций и наиболее вероятных протекающих при восстановлении триоксида молибдена водородом из фторного электролизера*

Температура, К	Энергия Гиббса, $-\Delta G^o_T$, кДж/моль	lg K_p	Энергия Гиббса, $-\Delta G^o_T$, кДж/моль	lg K_p
$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$ (2)			ф$MoO_2 + 2H_2 \rightarrow Mo + 2H_2O$ (3)	
298	101,90	17,8814	-58,63	-10,289
400	92,28	12,0641	-73,12	-9,559
600	72,44	6,3115	-103,53	-9,023
800	51,57	3,3717	-136,16	-8,901
1000	30,13	1,5719	-170,34	-8,908
1200	19,22	0,793	-247,37	-10,780
$MoO_3 + 2NH_3 \rightarrow Mo + 3H_2O + N_2$ (4)			$MoO_3 + 2HF \rightarrow MoO_2F_2 + H_2O$ (5)	
298	9,81	1,721	100,23	17,582
400	6,49	0,849	95,92	12,543
600	0,012	$-1,04\cdot10^{-3}$	86,00	7,496
800	-6,52	$-4,35\cdot10^{-1}$	75,07	4,908
1000	-13,02	$6,8\cdot10^{-1}$	63,10	3,300
1200	-19,52	-1,02	43,75	1,906
$MoO_3 + 4HF \rightarrow MoOF_4 + 2H_2O$ (6)			$MoO_2 + 4HF \rightarrow MoF_4 + 2H_2O$ (7)	
298	34,10	5,983	-233,54	-40,976
400	3,02	0,395	-261,52	-34,188
600	-59,63	-5,197	-317,71	-27,686
800	-123,45	-8,072	-374,65	-24,485
1000	-188,12	-9,837	-458,47	-23,970
1200	-259,17	-11,295	-512,30	-22,320
$MoO_2F_2 + 3H_2 \rightarrow Mo + 2HF + 2H_2O$ (8)			$MoOF_4 + 3H_2 \rightarrow Mo + 4HF + H_2O$ (9)	
298	-56,85	-9,977	8,56	1,504
400	-78,29	-10,235	15,54	2,032
600	-121,17	-10,561	27,90	2,430
800	-164,90	-10,779	38,26	2,501
1000	-209,22	-10,941	47,24	2,470
1200	-251,97	-10,982	54,93	2,391
$MoF_4 + 2H_2 \rightarrow Mo + 4HF$ (10)			$NH_3 + HF \rightarrow NH_4F$ (11)	
298	174,27	30,583	59,41	10,342
400	187,97	24,575	29,36	3,838
600	213,54	18,612	-29,54	-2,575
800	237,81	15,545	-88,44	-5,781
1000	261,30	13,665	-147,34	-7,705
1200	284,08	12,380	-206,24	-8,988

Высокая температура в данном случае, не оказывая влияния на термодинамическое равновесие, должна улучшать кинетические характеристики процесса.

Результаты расчета для реакций (2, 3) заметно отличаются от приведенных в монографии [5]. Причину этого различия установить трудно, поскольку в работе не представлены значения исходных термодинамических параметров веществ. Полученные нами результаты представляются более достоверными, т.к. расчет проводили по методике с использованием значений высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии и более точ-

ных значений энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции, определенных современными методами. При восстановлении парамолибдата аммония выделившийся аммиак также может играть роль восстановителя. Термодинамический расчет реакции (4) показал, что до температуры 600 K равновесие реакции сдвинуто в сторону образования конечных продуктов, т.е. происходит восстановление триоксида молибдена аммиаком до металла. Фтороводород, присутствующий в водороде, взаимодействует с аммиаком по реакции (11), образуя фторид аммония. Но уже при температуре свыше 600 K фторид аммония вновь разлагается на аммиак и фтороводород.

Таким образом, присутствие фтороводорода не будет оказывать существенного влияния на восстановительные свойства аммиака при температурах выше 600 K.

Анализируя попарно реакции образования MoO_2F_2, $MoOF_4$, MoF_4 и их восстановления водородом можно достаточно определенно сказать, что присутствие HF в водороде может загрязнять порошок молибдена примесью MoO_2F_2.

Реакция образования диоксидифторида молибдена в рассматриваемом диапазоне температур необратимо сдвинута в сторону образования диоксидифторида молибдена, который водородом не восстанавливается до металла.

С окси- и тетрафторидом молибдена, с точки зрения термодинамики, все обстоит благополучно. Образующийся окситетрафторид молибдена восстанавливается водородом до металла, реакция (9). Образование MoF_4 по реакции (7) весьма проблематично, т.к. константы равновесия их имеют отрицательные значения в интервале температур 298...1200 K, тем более, что при избытке водорода следует ожидать восстановления тетрафторида молибдена по реакции (10) до металла.

Выводы

Термодинамический анализ системы $MoO_3 - H_2 -$ HF показал, что для восстановления MoO_3 до металла при температурах выше 600 K необходим большой избыток водорода. Рассчитанные значения константы равновесия отличаются от данных, приведенных в литературе. Присутствие в системе HF приводит к образованию оксифторидов молибдена, которые могут восстанавливаться водородом до металла. Образование тетрафторида молибдена маловероятно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов – М.: Металлургия, 1978. – С. 102–156.
2. Гузеева Т.И., Красильников В.А, Андреев Г.Г., Левшанов А.С., Ворошилов Ф.А., Макаров Ф.В. Восстановление парамолибдата аммония водородом из фторного электролизёра // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 108–113.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
4. Yokakawa H. Tables of thermodynamics properties of inorganic compounds // J. National Chem. Labor. Industry. – 1988. – V. 83. – P. 27–121.
5. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина – М.: Атомиздат, 1976. – 380 с.

УДК 541.183